

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-66256

(43) 公開日 平成7年(1995)3月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/66		L 7630-4M		
C 3 0 B 15/02				
29/06		A 8216-4G		
	5 0 2	A 8216-4G		
G 0 1 N 27/00		Z 9115-2J		

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平5-209785

(22) 出願日 平成5年(1993)8月25日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72) 発明者 原 明人

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72) 発明者 小飯塚 正明

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 井桁 貞一

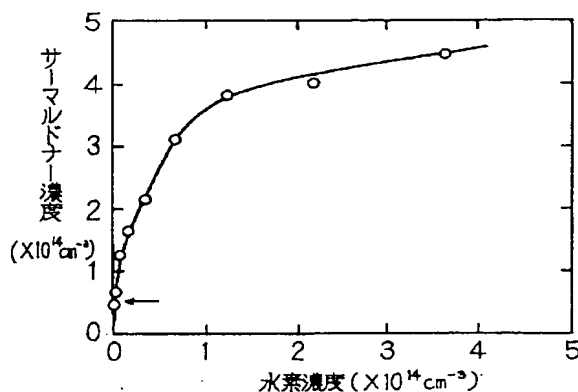
(54) 【発明の名称】 シリコン結晶中の水素濃度測定方法、低水素濃度シリコン結晶及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 Si 結晶中の水素に関し、低濃度での定量及び低濃度結晶の製造を目的とする。

【構成】 既知の水素濃度の水素ドーブ結晶と被測定用シリコン結晶とを同一条件で熱処理してドナーを生成し、ドナー濃度を比較する。被測定用シリコン結晶とドナー濃度が等しい水素ドーブ結晶の水素濃度を測定値とする。水素ドーブ結晶は、シリコン結晶を水素含有雰囲気中で拡散熱処理して製作する。その濃度は、水素分圧及び処理温度から求められる。また、既知濃度の水素ドーブ結晶を外方拡散させ、表面近傍に形成される水素濃度分布と比較することもできる。粒状ポリシリコンを酸素中で熱酸化して脱水素をし、原材料とする。さらに、浅い石英ルツボを用いて石英溶解を少なくしてメルト中水素濃度を減少する。

サーマルドナー濃度の水素濃度依存性を表す図



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン結晶を水素を含む雰囲気中で熱処理して、該熱処理温度で該雰囲気中の水素分圧と熱平衡する水素濃度を有する水素ドーブ結晶を製造する水素拡散熱処理を用いて、該水素拡散熱処理の温度又は水素分圧の少なくとも一方が異なる条件で製造された相互に水素濃度が異なる複数の該水素ドーブ結晶を製造する工程と、

次いで、被測定用シリコン結晶及び該水素ドーブ結晶を同一条件下で熱処理してサーマルドナーを発生させるドナー生成熱処理工程と、

次いで、該被測定用シリコン結晶中及び該水素ドーブ結晶中のそれぞれの該サーマルドナー濃度を測定する工程と、

次いで、該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度と該熱平衡水素濃度との関係に該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度を内挿又は外挿して、該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度と等しいサーマルドナー濃度を生ずる該水素ドーブ結晶中の水素濃度を求めるドナー濃度比較工程とを有し、

該ドナー濃度比較工程により求められた水素濃度を該被測定用シリコン結晶中の水素濃度とすることを特徴とするシリコン結晶中の水素濃度測定方法。

【請求項2】 シリコン結晶を水素を含む雰囲気中で熱処理して、該熱処理温度で該雰囲気中の水素分圧と熱平衡する水素濃度を有する水素ドーブ結晶を製造する水素拡散熱処理を用いて、1又は該水素拡散熱処理の温度若しくは水素分圧の少なくとも一方が異なる条件で製造された相互に水素濃度が異なる2以上の該水素ドーブ結晶を製造する工程と、

次いで、被測定用シリコン結晶及び該水素ドーブ試料を同一条件下で熱処理してサーマルドナーを発生させるドナー生成熱処理工程と、

次いで、該被測定用シリコン結晶中及び該水素ドーブ試料中のそれぞれの該サーマルドナー濃度を測定する工程と、

次いで、該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度と等しい又は最も近い該サーマルドナー濃度を発生した該水素ドーブ試料を選定する工程とを有し、

次いで、選定された該水素ドーブ試料の水素濃度を該被測定用シリコン結晶中の水素濃度とすることを特徴とするシリコン結晶中の水素濃度測定方法。

【請求項3】 シリコン結晶を、水素を含む雰囲気中で熱処理して、該熱処理温度で該雰囲気中の水素と熱平衡する水素濃度C、を有する水素ドーブ試料を製造する工程と、

次いで、該水素ドーブ試料を意図的には水素を含まない雰囲気中とする処理時間t、温度T、の熱処理により、該水素ドーブ試料の表面近傍の水素を外方拡散させる外方拡散処理工程と、

被測定用シリコン結晶及び該外方拡散処理された該水素ドーブ試料を同一条件下で熱処理してサーマルドナーを発生させるドナー生成熱処理工程と、

次いで、該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度、及び該水素ドーブ試料の表面近傍における深さ方向の該サーマルドナー濃度分布を測定する工程と、

次いで、該被測定用シリコン結晶中のサーマルドナー濃度に等しいサーマルドナー濃度が観測される、該水素ドーブ試料の表面からの深さxを求める工程と、

10 次いで、該被測定用シリコン結晶中の水素濃度Cを、温度T、におけるシリコン中の水素の拡散係数D、及び補誤差関数erfcを用いた式、

$$C = C_0 \cdot (1 - \text{erfc}(x \cdot (Dt)^{-1/2}) / 2)$$

から求める工程とを有することを特徴とするシリコン結晶中の水素濃度測定方法。

【請求項4】 酸素を過飽和に含むシリコン結晶において、

酸素を析出させる熱処理により生成された酸素を含む微小結晶欠陥の密度が該シリコン結晶中の水素濃度の増加とともに増加し始めるしきい値濃度以下の水素濃度を有するシリコン結晶であることを特徴とする低水素濃度シリコン結晶。

【請求項5】 酸素を過飽和に含むシリコン結晶において、

水素原子濃度が $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする低水素濃度シリコン結晶。

【請求項6】 結晶成長中に粒状シリコンを浅い石英ルツボ内に供給する連続チャージ式チョクラルスキー結晶成長装置を用いた請求項4又は請求項5記載の低水素濃度シリコン結晶の製造方法において、

30 粒径3mm以下のシリコン粒を酸素雰囲気中で熱酸化して該シリコン粒の表面に熱酸化膜を形成する工程と、

次いで、該シリコン粒を毎分20℃以下の冷却速度で除冷する工程と、

次いで、該熱酸化膜をエッチングにより除去する工程とを有する工程により製造された該粒状シリコンを用いることを特徴とする低水素濃度シリコン結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【産業上の利用分野】 本発明は、酸素が含まれているシリコン結晶中の水素濃度測定方法、酸素を含みかつ結晶欠陥が少ない低水素濃度シリコン結晶及びその製造方法に関する。

【0002】シリコン結晶中に含まれる酸素は、熱処理工程を伴う半導体装置の製造過程において析出し、結晶欠陥を発生せしめるため、半導体装置の性能劣化及び製造歩留りの低下を招来する。このため、半導体装置に用いられる基板結晶として、酸素が含まれていても容易には欠陥を発生しないシリコン結晶が望まれている。

50 【0003】本発明の一部はかかる結晶欠陥が少ないシ

リコン結晶及びその製造方法に関する。さらに近年、シリコン結晶中の過飽和酸素の析出が、結晶中に含まれる微量の水素に影響されることが示唆されるにいたり、結晶欠陥を少なくするために結晶中の水素濃度と酸素析出の関係を明確にする必要性が認識された。

【0004】このため、シリコン結晶中に含まれる微量の水素濃度を定量測定する技術が強く要望されている。本発明の他の部分は、かかるシリコン結晶中の微量水素濃度の測定方法に関する。

【0005】

【従来の技術】半導体装置の基板結晶の原材料であるシリコン結晶は、通常は石英ルツボを用いたチョクラルスキー法により製造される。このチョクラルスキー法により製造されたシリコン結晶（以下「Czシリコン結晶」という。）中には、過飽和に酸素が含まれている。このため、半導体装置の製造工程における熱処理により酸素を含む結晶欠陥を発生し、半導体装置の特性劣化と製造歩留りの低下を招く。

【0006】従来、結晶中の炭素濃度が、この様な酸素を含む結晶欠陥の生成に深く関与していることが知られていた。しかし、その他の不純物、例えば水素の影響については余り知られていない。

【0007】近年、本発明の発明者等により、Czシリコン結晶中の水素不純物が、酸化膜耐圧の劣化を引き起こす微小酸素集合体からなる結晶欠陥の生成に関与することが明らかにされた。即ち、Czシリコン結晶中の水素濃度が高いほど微小酸素集合体密度は高くなるのである。

【0008】さらに、本発明の発明者等は、Czシリコン結晶中には微量の水素が含まれていることを、応用物理学会 1993年春 予稿集305頁に、また、シリコン結晶中に過飽和に存在する水素は容易に集合体を形成し結晶欠陥を生ずることを、半導体専門講習会 1992年 予稿集に報告している。

【0009】これらの報告された事実は、通常のCzシリコン結晶においても、シリコン結晶中に含まれる微量の水素不純物が、酸素を含む結晶欠陥の誘因となることを強く示唆している。

【0010】しかし、Czシリコン結晶中の水素濃度は極めて微量であるため、従来は定量的な測定をすることができなかった。例えば、シリコン結晶中の水素濃度を測定するために、従来の高感度の測定方法として知られる赤外吸収法又は二次イオン質量分析法（SIMS）が用いられた。だが、いずれも故意に水素をドーブした結晶について測定したもので、水素がドーブされていないCzシリコン結晶中の水素濃度は未だ測定されていない。

【0011】このため、水素不純物濃度が低いCzシリコン結晶については、その結晶欠陥の生成と水素濃度との関係を定量的に調べることができなかった。従って、

結晶欠陥が少ないCzシリコン結晶を製造する上で許容されるべき水素濃度の範囲は知られておらず、また、かかる許容範囲にあるCzシリコン結晶を製造する方法についても依然として未知のままである。さらに、低水素濃度のCz結晶であるか否かの判断をする術もない。

【0012】上述のように、Czシリコン結晶中のかかる低濃度の水素を定量的に分析する試みは未だ成功していない。また低濃度水素の定量測定が困難なため、従来は、Czシリコン結晶中の水素濃度を制御して低欠陥密度のCzシリコン結晶を製造するという試みもなされなかった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来の技術ではシリコン結晶中の水素濃度を高感度に定量測定する方法がなかった。

【0014】本発明にかかる測定方法は、酸素を過飽和に含むシリコン結晶におけるサーマルドナーの形成が、シリコン結晶中の水素不純物濃度に鋭敏に影響されるといふ本発明の発明者が新たに見出した事実を利用したもので、サーマルドナー濃度からシリコン結晶中の水素濃度を求めることにより、極めて高感度かつ定量的に測定できるシリコン結晶中の水素濃度測定方法を提供することを目的とする。

【0015】また従来、水素不純物濃度を制御して低欠陥密度のCzシリコン結晶を製造するという試みはなされていなかった。本発明の他の発明は、Czシリコン結晶中の水素濃度が、ある濃度以下で結晶欠陥が少なくかつ結晶欠陥密度が水素濃度に依存しなくなるしきい値濃度が存在するという本発明の発明者が新たに見出した事実を利用したもので、Czシリコン結晶中の水素濃度をしきい値以下にすることで、結晶欠陥が少ない低水素濃度シリコン結晶を提供することを目的とし、さらに、Czシリコン結晶の原材料である粒状シリコン中の水素濃度を低くし、かつ浅い石英ルツボを用いてルツボからの水素混入を回避することで水素濃度がしきい値以下の低水素濃度Czシリコン結晶の製造方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明の第一の構成は、シリコン結晶を水素を含む雰囲気中で熱処理して、該熱処理温度で該雰囲気中の水素分圧と熱平衡する水素濃度を有する水素ドーブ結晶を製造する水素拡散熱処理を用いて、該水素拡散熱処理の温度又は水素分圧の少なくとも一方が異なる条件で製造された相互に水素濃度が異なる複数の該水素ドーブ結晶を製造する工程と、次いで、被測定用シリコン結晶及び該水素ドーブ結晶を同一条件下で熱処理してサーマルドナーを発生させるドナー生成熱処理工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中及び該水素ドーブ結晶中のそれぞれの該サーマルドナー濃度を測定する工程と、次いで、

該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度と該熱平衡水素濃度との関係に該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度を内挿又は外挿して、該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度と等しいサーマルドナー濃度を生ずる該水素ドーブ結晶中の水素濃度を求めるドーブ濃度比較工程とを有し、該ドーブ濃度比較工程により求められた水素濃度を該被測定用シリコン結晶中の水素濃度とすることを特徴として構成し、及び、第二の構成は、シリコン結晶を水素を含む雰囲気中で熱処理して、該熱処理温度で該雰囲気中の水素分圧と熱平衡する水素濃度を有する水素ドーブ結晶を製造する水素拡散熱処理を用いて、1又は該水素拡散熱処理の温度若しくは水素分圧の少なくとも一方が異なる条件で製造された相互に水素濃度が異なる2以上の該水素ドーブ結晶を製造する工程と、次いで、被測定用シリコン結晶及び該水素ドーブ試料を同一条件下で熱処理してサーマルドナーを発生させるドーブ生成熱処理工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中及び該水素ドーブ試料中のそれぞれの該サーマルドナー濃度を測定する工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度と等しい又は最も近い該サーマルドナー濃度を発生した該水素ドーブ試料を選定する工程とを有し、次いで、選定された該水素ドーブ試料の水素濃度を該被測定用シリコン結晶中の水素濃度とすることを特徴として構成し、及び、第三の構成は、シリコン結晶を、水素を含む雰囲気中で熱処理して、該熱処理温度で該雰囲気中の水素と熱平衡する水素濃度C₀を有する水素ドーブ試料を製造する工程と、次いで、該水素ドーブ試料を意図的には水素を含まない雰囲気中でする処理時間t、温度T₀の熱処理により、該水素ドーブ試料の表面近傍の水素を外方拡散させる外方拡散処理工程と、被測定用シリコン結晶及び該外方拡散処理された該水素ドーブ試料を同一条件下で熱処理してサーマルドナーを発生させるドーブ生成熱処理工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度、及び該水素ドーブ試料の表面近傍における深さ方向の該サーマルドナー濃度分布を測定する工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中のサーマルドナー濃度に等しいサーマルドナー濃度が観測される、該水素ドーブ試料の表面からの深さxを求める工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中の水素濃度C₀を、温度T₀におけるシリコン中の水素の拡散係数D₀、及び補誤差関数erfcを用いた式、

$$C = C_0 \cdot (1 - \text{erfc}(x \cdot (D_0 t)^{-1/2} / 2)) \quad *$$

$$C_0 = C^0 \exp(-\varepsilon / kT_0) \times (P_0 / P_r)^{1/2}$$

である。ここで、C⁰及びεは、定数でそれぞれC⁰=4.96×10¹⁸cm⁻³、ε=1.86eV、k及びP_rは、それぞれボルツマン定数、及び雰囲気中の全圧である。

【0021】従って、雰囲気中の水素分圧又は水素拡散熱処理温度を変えることにより、数1から計算される既知のかつ任意の水素濃度を有するシリコン結晶を製造する

*から求める工程とを有することを特徴として構成し、及び、第四の構成は、酸素を過飽和に含むシリコン結晶において、酸素を析出させる熱処理により生成された酸素を含む微小結晶欠陥の密度が該シリコン結晶中の水素濃度の増加とともに増加し始めるしきい値濃度以下の水素濃度を有するシリコン結晶であることを特徴とする低水素濃度シリコン結晶として構成し、及び、第五の構成は、酸素を過飽和に含むシリコン結晶において、水素原子濃度が3×10¹⁹cm⁻³以下であることを特徴とする低水素濃度シリコン結晶として構成し、及び、第六の構成は、結晶成長中に粒状シリコンを浅い石英ルツボ内に供給する連続チャージ式チョクラルスキー結晶成長装置を用いた請求項4又は請求項5記載の低水素濃度シリコン結晶の製造方法において、粒径3mm以下のシリコン粒を酸素雰囲気中で熱酸化して該シリコン粒の表面に熱酸化膜を形成する工程と、次いで、該シリコン粒を毎分20℃以下の冷却速度で除冷する工程と、次いで、該熱酸化膜をエッチングにより除去する工程とを有する工程により製造された該粒状シリコンを用いることを特徴として構成する。

【0017】

【作用】以下、本発明の詳細を、(1)第一の構成に係るシリコン結晶中の水素濃度測定方法、(2)第二の構成に係るシリコン結晶中の水素濃度測定方法、(3)第三の構成に係るシリコン結晶中の水素濃度測定方法、(4)第四及び第五の構成に係る低水素濃度シリコン結晶、及び(5)第六の構成に係る低水素濃度シリコン結晶の製造方法について順次説明する。

(1)第一の構成に係るシリコン結晶中の水素濃度測定方法。

【0018】既述したようにC_zシリコン結晶中の水素濃度を直接に定量測定することは困難である。しかし、既知の水素濃度を有するシリコン結晶を製造することはできる。

【0019】即ち、第一の構成に係る本発明の構成では、初めに、シリコン結晶を水素雰囲気中で水素拡散熱処理する。水素のシリコン中での拡散速度は速いため、シリコン結晶中の水素濃度は熱処理中に容易に雰囲気ガスと熱平衡に達する。このとき熱平衡する水素濃度C₀は、良く知られているように雰囲気中の水素分圧P₀、及び水素拡散熱処理温度T₀により定まり、

【0020】

【数1】

ことができる。

【0022】本構成では、先ず初めに、上記のように水素拡散熱処理の温度及び/又は水素分圧を変えて、異なるかつ既知の水素濃度を有する複数の水素ドーブ試料を製造する。

【0023】本構成の次の工程では、被測定用シリコン

結晶と上記工程で製造した水素ドーブ試料を同一条件下で熱処理してサーマルドナーを発生させる。本発明の発明者は、かかるドナー生成熱処理工程により生成されたサーマルドナーの濃度が、シリコン結晶中に含まれる水素濃度に強く依存することを以下の実験により明らかにした。

【0024】本発明の発明者は、上記の水素拡散熱処理を用いて、同一のCzシリコン結晶から切り出されたシリコンブロックからなり、かつ互いに水素濃度が異なる複数の水素ドーブ試料を用意した。次いで、これら複数の水素ドーブ試料を425℃で30分間の熱処理をしてサーマルドナーを発生させた後、四端子抵抗を測定し、その測定値からサーマルドナー濃度を求めた。

【0025】その結果を、図1に示す。図1は、サーマルドナー濃度の水素濃度依存性を表す図であり、Czシリコン結晶中の水素濃度がサーマルドナー濃度に与える影響を示している。明らかに図1は、サーマルドナー濃度がCzシリコン結晶中の水素濃度に強く依存することを示している。

【0026】本構成では、被測定用シリコン結晶と水素ドーブ試料とのドナー生成熱処理を同一条件で行う。もし水素ドーブ試料を、被測定用シリコン結晶と同一又はドナー生成に関して同等のシリコン結晶から製造した場合、サーマルドナーの生成に関して、水素ドーブ試料と被測定用シリコン結晶は水素濃度を除き等しい。従って、水素ドーブ試料と被測定用シリコン結晶の水素濃度が同一ならば、両結晶のサーマルドナー濃度は等しくなる。即ち、図1の水素ドーブ試料について作成されたグラフは、被測定用シリコン結晶についても成り立ち、両者は一致する。

【0027】本発明はかかる事実を利用したもので、既知の濃度の水素を含有する水素ドーブ試料について、サーマルドナー濃度と水素濃度の関係を、例えば図1のように作成し、この関係に、被測定用シリコン結晶で測定されたサーマルドナー濃度を内挿又は外挿することで、そのサーマルドナー濃度を生成せしめる水素濃度を被測定用シリコン結晶中の水素濃度として求めるものである。

【0028】例えば、図1中の矢印は、水素拡散熱処理がされていないいわゆるas grown結晶をドナー生成熱処理したときのサーマルドナー濃度を示している。このas grown結晶を被測定用シリコン結晶と見た場合、このサーマルドナー濃度に相当する水素ドーブ試料の水素濃度は、図1から、 $\sim 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ と求められる。このように、as grown結晶についても水素濃度の定量測定をすることができる。なお、ここではドナー生成熱処理前にドナーキラー熱処理を施し、ドナー生成に伴う抵抗変化の影響を回避している。

【0029】次に、サーマルドナーの生成条件について説明する。本構成の要素であるサーマルドナーを生成す

るための熱処理は、サーマルドナー濃度が水素濃度の変化に応じて鋭敏に変わることが測定感度の見地からみて好ましい。

【0030】かかる条件は、本発明の発明者がした以下の実験により、サーマルドナーを生成する熱処理時間が短く、例えば1時間以下とし、その熱処理温度が低く、例えば430℃以下とすることで達成されることが明確にされた。

【0031】本発明の発明者は、サーマルドナーの生成速度を、水素ドーブ結晶と、as grown結晶を750℃の酸素雰囲気中で5分間熱処理して脱水素処理した脱水素処理結晶とについて比較する実験を行った。

【0032】その結果を図2及び図3に示す。図2は、キャリア濃度の熱処理時間依存性を表す図で、サーマルドナーを生成するための熱処理時間と、熱処理で発生したサーマルドナーに起因するキャリア濃度との相関を調べたものである。

【0033】なお、図2中、イ、ロはサーマルドナーを生成するための熱処理温度を422℃としたとき、ハ、ニは507℃としたときを表す。また、イ、ハは水素拡散熱処理をした水素ドーブ結晶について、ニ、ロは水素拡散熱処理をしていない脱水素処理結晶についてのものである。なお、水素拡散熱処理は、水素分圧22 Torr、温度1200℃でなされた。

【0034】図2中、イ、ロを比較して、サーマルドナー生成のための熱処理温度が422℃の場合、熱処理初期の水素ドーブ結晶のキャリア発生速度は、脱水素処理結晶よりも速い。このため、熱処理時間が一時間以内では、水素ドーブ結晶と脱水素処理結晶とのキャリア濃度の差、即ちサーマルドナー密度の差が大きい。

【0035】また、熱処理時間が1時間以上では、水素ドーブ結晶と脱水素処理結晶とのキャリア濃度の差は小さくなるが、なお10倍以上の差を生ずる。他方、図2中ハ、ニを比較して、熱処理温度が507℃の場合、熱処理時間が20分以内では比較的大きな水素ドーブ結晶と脱水素処理結晶とのキャリア濃度の差が認められるが、1時間以上ではその差は殆ど認められない。

【0036】上記図2の結果は、水素ドーブ結晶と脱水素処理結晶とのサーマルドナー密度の差は、熱処理時間が短い程大きく、またドナー熱処理温度が低い程大きいことを明らかに示している。従って、ドナー熱処理を短時間、かつ低温ですることで、本発明に係る水素濃度の測定感度を向上することができる。

【0037】図3は、サーマルドナー密度比の熱処理温度依存性を表す図で、30分間のサーマルドナー生成のための熱処理をしたとき、水素ドーブ結晶と脱水素処理結晶中に生成したサーマルドナー濃度の比が熱処理温度に依存する様子を表したものである。なお、サーマルドナー濃度比は脱水素処理結晶に対する水素ドーブ結晶の濃度比として示した。

【0038】図3は、ドナー熱処理温度が430℃以下のとき、水素ドーブ結晶と脱水素処理結晶とに生成するサーマルドナー密度の比が大きくなることを示している。従って、図2、図3の結果から、本発明に係る測定を精密にするためには、サーマルドナーを、430℃以下、かつ30分間以下の熱処理で生成することが望ましい。

【0039】なお、本発明に係る測定方法を適用するに際し、サーマルドナーの生成前に被測定用試料と水素ドーブ試料とが異なる熱処理、例えば水素拡散熱処理又はドナーキラー熱処理がなされることがあり、結晶中の酸素拡散に起因してサーマルドナーの生成に異なる影響を与えることが考えられる。

【0040】しかし、酸素の拡散速度は水素の拡散速度に比して極めて遅いため、水素拡散熱処理、又は700℃付近の温度で短時間に行ういわゆるドナーキラー熱処理により生ずるシリコン結晶中の酸素濃度の変化は僅かであり、サーマルドナー及びその他の酸素を含む結晶欠陥の生成に関する限り無視できる。

【0041】従って、サーマルドナー生成前の水素拡散熱処理及びドナーキラー熱処理の有無が本発明の測定の結果に与えるに影響は通常無視することができる。また、図1を参照して、サーマルドナー濃度は水素濃度の増加とともに単調に増加する。従って、上記の方法で求めた水素濃度は、一つのサーマルドナー濃度に対して一義に定め得る。

【0042】さらに、図1を参照して、水素濃度に対するサーマルドナー濃度の変化は、水素濃度が $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以下の場合に大きい。このため、本発明の測定方法は、とくに低水素濃度において鋭敏である。

(2) 第二の構成に係るシリコン結晶中の水素濃度測定方法。

【0043】本発明の第二の構成は、第一の構成においては作成されるサーマルドナー濃度と水素濃度の関係を用いる代わりに、既知の濃度の水素を含む水素ドーブ結晶と被測定用シリコン結晶とのサーマルドナー濃度を直*

$$C(x) = C_s (1 - \text{erfc}(x \cdot (Dt)^{-1/2} / 2))。$$

ここで、 t は外方拡散処理時間、 D は外方拡散処理の温度 T におけるシリコン中の水素の拡散係数であり、

【0050】

【数3】 $D = D_0 \cdot \exp(-\epsilon_0 / kT_0)$ 、

で与えられることが、「Hydrogen in semiconductors: Semiconductors and Semimetals Vol.34(Academic Press)」に記載されている。ここで、 $D_0 = 9.67 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{秒}$ 、 $\epsilon_0 = 0.48 \text{ eV}$ である。

【0051】水素ドーブ結晶の当初の水素濃度 C_s は、水素拡散熱処理の水素分圧及び温度を用いて数1から知ることができる。従って、外方拡散処理後の水素ドーブ結晶の水素濃度分布は数2から計算で求めることができる。

* 接に比較するもので、被測定用シリコン結晶に最も近いサーマルドナー濃度の水素ドーブ結晶を選択する。この選択された水素ドーブ結晶の水素濃度は、被測定用シリコン結晶中の水素濃度にもっとも近いもので、これを被測定用シリコン結晶中の水素濃度と近似することができる。

【0044】本構成によれば、被測定用シリコン結晶のサーマルドナー濃度を、標準試料として予め準備された水素ドーブ結晶と単に比較するだけで、簡便に水素濃度を測定することができる。

(3) 第三の構成に係るシリコン結晶中の水素濃度測定方法。

【0045】上述の第一及び第二の構成に係る発明は、水素濃度の異なる複数の水素ドーブ結晶または所定濃度の標準試料を準備する必要がある。かかる試料は温度と水素分圧を精密に制御した水素拡散処理により初めて製造可能であり、試料の製造の手間が多量であり、また所定濃度の試料の製造は容易でないという欠点がある。

【0046】本構成に係る発明は、かかる第一及び第二の構成に係る発明の欠点を回避するもので、唯一つの水素ドーブ結晶を用いて、サーマルドナー濃度と水素濃度との関係を知る方法に関する。

【0047】本構成では、水素拡散熱処理により作成した水素ドーブ結晶を、水素を含まない雰囲気、例えば真空、不活性ガス又は窒素ガス中で熱処理する。この熱処理(外方拡散処理)により、水素ドーブ結晶表面近傍の水素は外部に拡散し、表面近くに深さ方向の水素濃度分布が形成される。

【0048】かかる外方拡散処理により形成される水素ドーブ結晶の表面からの深さ x に対する水素濃度分布 $C(x)$ は、表面での水素濃度が零、表面から深い位置での水素濃度が外方拡散処理前の水素濃度 C_s と同じとして次式で求められる。

【0049】

【数2】

【0052】本構成では、本発明の第一の構成における水素濃度とサーマルドナーとの関係に代えて、外方拡散処理後の水素ドーブ結晶の表面からの深さ x とサーマルドナーとの関係を測定する。そして、被測定用シリコン結晶のサーマルドナー濃度に等しい濃度を与える深さ x_0 を求める。

【0053】さらに、この深さ x_0 における水素濃度は、数2から $x = x_0$ とにおいて計算される。これにより、被測定用シリコン結晶の水素濃度が定量的に測定される。本構成の要素である水素拡散熱処理は、水素分圧及び熱処理温度が特別に調整された熱処理に限られず、次に説明するように例えば結晶成長中又はその後に受ける熱処理であってもよい。

【0054】図4は、外方拡散処理後の水素濃度分布を表す図であり、数2から計算された外方拡散処理された水素ドーピング結晶中の水素濃度分布である。ここで、水素ドーピング結晶としてas grownのCzシリコン結晶を用いた。このas grown結晶の当初の水素濃度Csは、本発明の第一又は第二の構成の水素濃度の測定方法を用いて、例えば $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ と求められている。また、外方拡散処理は、温度750℃、処理時間5分としている。

【0055】図4は、表面近くではas grown結晶の1/10以下の水素濃度をも実現されることを示している。その水素濃度の測定限界は、サーマルドナーの濃度分布の測定精度及び酸素の拡散距離により制限される。

【0056】このように、本構成によれば、極めて微量の水素濃度をも定量測定することができる。また、水素ドーピング結晶が一つで足りる。さらに、水素ドーピング結晶は、水素濃度が既知であれば足り、所定濃度とする必要がないから製造が容易である。

(4) 第四及び第五の構成に係る低水素濃度シリコン結晶。

【0057】本発明の発明者は、実験により、Czシリコン結晶中の水素濃度と、酸素に関して発生する微小結晶欠陥との間の関係を明らかにするとともに、微小結晶欠陥を増加させる水素濃度にしきい値が存在することを明らかにした。以下、その詳細を説明する。

【0058】本発明の発明者は、 $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ の水素濃度を有するas grown結晶を、酸素雰囲気中で温度750℃、5分間の外方拡散処理をした後、425℃で20時間の熱処理の後、続いて700℃で48時間の2段階熱処理を加えて酸素を含む微小結晶欠陥を発生させた。これらの条件は、図4の計算に用いられた条件と同じであり、図4の結果はそのまま本実験に適用できる。

【0059】図5は、微小欠陥密度分布を表す図であり、上記2段階熱処理により発生した微小欠陥の深さ方向の密度分布を表している。なお、欠陥密度の測定は、斜め研磨面をセコエッチングし、顕微鏡下で欠陥を観測しておこなった。

【0060】図5を参照し、微小欠陥密度は表面から0.5mm以内では略 $3 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ で一定である。これに対し、表面から0.5mmより深い位置では、深くなる程微小欠陥密度は増加する。

【0061】この表面から0.5mmの深さでの水素濃度は、図4の結果から、略 $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ と求められる。従って、図5は、略 $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ をしきい値濃度として、水素濃度がしきい値濃度以上では結晶欠陥密度は水素濃度と共に単調に増加し、しきい値濃度以下では結晶欠陥の発生に水素濃度以外の要因がより大きく寄与することを示唆している。

【0062】本構成の発明は、かかる事実に基づき考案された。本発明にかかるシリコン結晶は、しきい値濃度、例えば $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 以下の水素濃度を有するCz

シリコン結晶である。従って、水素により微小結晶欠陥の発生が促進されることがないので、半導体装置の基板結晶として用いた場合に半導体装置の製造工程における微小結晶欠陥の発生が少なく、半導体装置の特性及び製造歩留りの低下を回避することができる。このように、本構成によれば、低欠陥密度のCzシリコン結晶を提供することができる。

(5) 第六の構成に係る低水素濃度シリコン結晶の製造方法。

【0063】チョクラルスキー方に使用される石英ルツボは、その石英中に多量のOH基を含むため、ルツボがメルト中に溶解することで絶えずメルト中にOH基が溶解する。このため、かかる水素を不純物として含むメルトから成長されたCzシリコン結晶中に水素が混入する。

【0064】本発明の第六の構成では、浅い石英ルツボが用いられる。浅いルツボから引上げたCzシリコン結晶は、一般に酸素濃度が小さいことが知られている。これは浅いルツボはメルトとの接触面積が小さいため、石英ルツボのメルト中への溶解が少ないからである。このように浅いルツボを用いる本構成では、メルトへの石英の溶解が少ないから、OH基の溶解も少なく、水素濃度の小さなCzシリコン結晶を製造することができる。

【0065】さらに、浅いルツボを使用して長大な結晶を成長するために、連続チャージ方式が用いられる。チョクラルスキー結晶成長法において、メルト中に水素が混入する他の大きな要因は、原材料のポリシリコンに水素が含まれていることにある。

【0066】本構成では、原材料となるポリシリコン粒を、酸素雰囲気中で熱酸化し、除冷する。この工程において、ポリシリコン粒中の水素は外方拡散するため、低水素濃度の粒状ポリシリコンとなる。従って、メルトの水素濃度を小さくでき、低水素濃度結晶を成長することができる。

【0067】この外方拡散を完全なものにするために、ポリシリコン粒の粒径は直径3mm以下が好ましい。これを超えると長い拡散時間を要しその結果不純物の汚染を生ずるおそれが高くなる。また、冷却速度を20℃/分以下とすることで低温でも十分外方拡散する時間が確保される。このため、シリコン粒中の水素濃度は、低温での熱平衡濃度に近い低い値になる。なお、ポリシリコン粒を酸素雰囲気中で熱酸化し、原材料として使用する前にエッチングにより除去することで熱処理中の金属不純物のポリシリコン粒への混入を抑制できる。

【0068】

【実施例】以下本発明の詳細を実施例を参照して説明する。第一実施例は、as grown結晶中の水素濃度の測定に関する。

【0069】まず、as grownのCzシリコン結晶から水素濃度測定用試料として、厚さ10mm、幅12mm、長さ

20mmの被測定用シリコン結晶を切り出した。また、同一Czシリコン結晶から、同一形状の複数のシリコン結晶を切出し水素ドーブ用の試料とした。ここでは、僅かなサーマルドナーの発生に起因する微小な抵抗変化を容易に測定できるようにするため、比抵抗が360Ωcm以上のas grown Czシリコン結晶を用いた。

【0070】次いで、被測定用シリコン結晶を、乾燥した酸素雰囲気中で750℃、5分間のドナーキラー熱処理をした。ドナーキラーを必要とするのは、as grown結晶のドナーがサーマルドナー濃度の測定の障害となるからである。なお、乾燥した酸素雰囲気中とするのは、雰囲気の水素分圧を低くするためである。

【0071】次いで、被測定用シリコン結晶をドナー生成熱処理して、サーマルドナーを生成する。このドナー生成熱処理は、乾燥した酸素雰囲気中で425℃、30分間の熱処理を行った。

【0072】次いで、被測定用シリコン結晶を斜め研磨し、研磨面の広がり抵抗を測定した。その結果を図6中の(a)に示す。図6は、本発明の第一実施例説明図であり、シリコン結晶の表面近傍の広がり抵抗の深さ方向の分布を表している。

【0073】図6中、(a)は被測定用シリコン結晶についての測定結果である。なお、広がり抵抗は、サーマルドナーの濃度に対応する。表面から1mm以内では、広がり抵抗が表面程高くなっている。これは水素分圧の低い雰囲気で熱処理されたとき、内部に含まれていた水素が外拡散して表面での水素濃度が低くなり、その結果サーマルドナー密度が小さくなったものである。

【0074】一方、表面から1mmより深い位置の広がり抵抗は深さに依らず一定である。これは表面への水素の外拡散の効果がおよばない深さであることを示している。即ち、表面から1mmより深い位置では、当初から被測定用シリコン結晶に含まれていた水素濃度がそのまま保持されている。従って、この広がり抵抗が一定となる位置のサーマルドナー濃度が、被測定用シリコン結晶の水素濃度に対応する。

【0075】次いで、水素ドーブ用の試料として切り出したシリコン結晶を、水素拡散熱処理した。この水素拡散熱処理は、雰囲気の水素分圧を22torr一定とし、650℃～1000℃の範囲内の異なる温度で熱処理をした。この水素拡散熱処理により異なる水素濃度の水素ドーブ結晶を製造した。

【0076】次いで、水素ドーブ結晶をドナー生成熱処理する。このドナー生成熱処理条件は被測定用シリコン結晶のドナー生成熱処理と同一条件とした。次いで、被測定用シリコン結晶と同様に斜め研磨面の広がり抵抗を測定した。その結果を図6中の(b)、(c)及び(d)で示す。

【0077】図6中、(b)、(c)及び(d)は、そ*

*れぞれ 水素拡散熱処理温度及び熱処理時間が、650℃、40分間、800℃、40分間、及び1000℃、30分間とした水素ドーブ結晶を表す。

【0078】表面の拡散抵抗の増加は、水素の外拡散に起因するものである。又、広がり抵抗が一定になる表面から深い位置では、水素拡散熱処理において平衡濃度にある水素濃度に対応してサーマルドナー濃度が発生している。

【0079】従って、被測定用シリコン結晶と水素ドーブ結晶とについて、かかる一定となる広がり抵抗を直接比較することで、サーマルドナー濃度を求めることとなる水素濃度を知ることができる。

【0080】本実施例では、広がり抵抗が最も被測定用シリコン結晶に近いのは、図6中(b)の水素ドーブ結晶である。この水素ドーブ結晶の水素濃度は、数1から、 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ と計算された。従って、as grown結晶の水素濃度は $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ と測定される。

【0081】本発明の第二実施例は、一つの水素ドーブ結晶を用いてas grown結晶の水素濃度を測定する方法に関する。先ず、第一実施例と同様にas grownのCzシリコン結晶から水素濃度測定用試料として、厚さ10mm、幅12mm、長さ20mmの被測定用シリコン結晶と同じ大きさの水素ドーブ用シリコン結晶とを切出した。

【0082】次いで、水素ドーブ用シリコン結晶を、水素分圧22torrのもとで、1150℃、120分間の水素拡散熱処理をして水素ドーブ結晶とした。その後、窒素雰囲気中で800℃、10分間の熱処理である外方拡散処理を行った。

【0083】次いで、水素ドーブ結晶と予めドナーキラー処理がされた被測定用シリコン結晶とを、425℃、30分間のドナー生成熱処理をする。次いで、第一実施例と同様に、斜め研磨面の広がり抵抗分布を測定した。その結果を、図7に示す。

【0084】図7は本発明の第二実施例説明図であり、被測定用シリコン結晶及び外方拡散処理された水素ドーブ結晶の表面近傍の広がり抵抗分布を表している。図7中、(a)及び(b)は、それぞれ被測定用シリコン結晶及び水素ドーブ結晶の広がり抵抗を示す。

【0085】図7、(b)の広がり抵抗は深さ1.5mm以上で一定値に到達する。この値は水素ドーブ結晶に含まれていた水素濃度、即ち水素拡散熱処理での平衡濃度のもとで生成されるサーマルドナー濃度に対応している。

【0086】また、この水素ドーブ結晶の深部での水素濃度は、数1から、 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ と計算される。従って、800℃、10分間の外方拡散処理後の水素濃度分布Cは、数2、数3から、xmmの深さで、

【0087】

【数4】

$$C(x) = 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \times (1 - \text{erf}(x/3.6))$$

となる。

【0088】他方、第一実施例と同様に、被測定用シリコン結晶の広がり抵抗は、深さ1mm以上の位置で当初の水素濃度に対応した一定値を与える。水素ドーピング結晶において、この被測定用シリコン結晶の水素濃度に対応した広がり抵抗値と同じ値の広がり抵抗を与える深さは、図7から、0.1mmである。

【0089】従って、数4に $x=0.1$ を代入して、この深さの水素ドーピング結晶の水素濃度は $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と求められた。即ち、この値が、被測定用シリコン結晶の水素濃度を表す。なお、第一及び第二の実施例において、広がり抵抗に代えて他のドナー濃度測定方法、例えば、抵抗率測定法、ホール効果測定法、接合容量の測定、DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy)、電子スピン共鳴法、光ルミネッセンス法、PTIS (Photo Thermal Ionization Spectroscopy)、ODMR (Optically Detected Magnetic Resonance) を用いることができるのは言うまでもない。

【0090】また、水素の外方拡散処理の雰囲気ガスは、水素分圧の低いガス、例えば窒素、不活性ガスとしてよい。本発明の第三実施例は、低水素濃度のCzシリコン結晶成長に関する。

【0091】先ず、原料としたポリシリコンの製造について述べる。粒径3mmのシリコン粒を、酸素雰囲気中で1200℃に加熱し、表面に熱酸化膜を形成した。次いで、20℃/分の冷却速度で室温まで冷却した。

【0092】次いで、弗酸水溶液に浸漬し、酸化膜を除去して原材料として使用した粒状シリコンを製造した。次に、シリコン結晶の製造装置について述べる。

【0093】図8は、本発明の実施例装置断面図であり、本実施例で使用された連続チャージ方式のチョクラルスキー結晶成長装置を表している。図8を参照して、石英ルツボ7は直径12インチ、その中に7kgのメルト8をチャージした。このメルト量は、通常の12インチルツボのチャージ量の略1/3であり、メルト8と石英ルツボ7との接触面積は通常の略1/1.5である。

【0094】粒状シリコン10は、炉体を構成するチャッパン壁を貫通するチャージ管11内を通して、成長中に連続してルツボ内にチャージされる。成長装置は、カバー1を除いて、一般に用いられるシリコン引き上げ用の装置である。即ち、石英ルツボ7は、ルツボ回転機構12により鉛直軸廻りに回転される炭素製サセブタ内に置かれ、その周囲に設置されたヒータにより加熱される。シリコン結晶4は、上方に設置された引上げ機構2に繋がるワイヤをにより回転しつつ引上げられ、成長する。

【0095】炉体は、ルツボ、ヒータ等を收容するチャッパン中部9b、下部にルツボ回転機構12を有しチャッパン中部9bが載置されるチャッパン下部9c、及び上部に引上げ機構を有しチャッパン中部9b上に載置さ

れるチャッパン上部9aから構成される。

【0096】本実施例では、チャッパンの接続部分の外側を断面が半円の環状のカバー1で覆い、カバー1内に水素を含まないガス、例えばArガスを流す。この方法により、接続部分からのリークによりチャッパン内に混入する水素を減少することができる。この作用をなすカバー1を、リークの大きな部分、例えば引上げ機構2、ルツボ回転機構12を覆い設置することでより優れた効果を奏することができる。

【0097】本実施例により成長した結晶を、本発明に係る方法により水素濃度を測定した結果、いずれも $3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 以下であった。また、425℃、20時間及び700℃、48時間のいわゆる2段階の熱処理により形成される酸素を含む結晶欠陥は、従来の方法にものの略1/3と少なかった。

【0098】

【発明の効果】上述したように、本発明によれば、サーマルドナー濃度からシリコン結晶中の水素濃度を求めることができるから、極めて高感度かつ定量的に測定できるシリコン結晶中の水素濃度測定方法を提供することができる。

【0099】また、本発明に係るシリコン結晶では、シリコン結晶中の水素濃度を結晶欠陥密度が水素濃度に依存しなくなるしきい値濃度以下とすることで、結晶欠陥が少ない低水素濃度シリコン結晶を提供することができる。

【0100】さらに、本発明に係るシリコン結晶の製造方法では、メルト中の水素の濃度を小さくでき、低水素濃度Czシリコン結晶の製造方法を提供することができる。従って、本発明は、半導体装置の性能向上に寄与するところが大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 サーマルドナー濃度の水素濃度依存性を表す図

【図2】 キャリア濃度の熱処理時間依存性を表す図

【図3】 サーマルドナー濃度比の熱処理温度依存性を表す図

【図4】 外方拡散処理後の水素濃度分布を表す図

【図5】 微小結晶欠陥密度分布を表す図

【図6】 本発明の第一実施例説明図

【図7】 本発明の第二実施例説明図

【図8】 本発明の実施例装置断面図

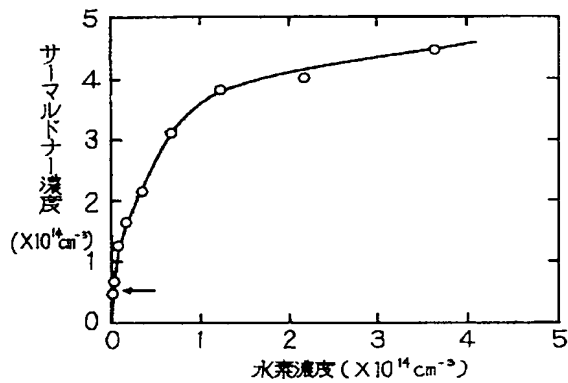
【符号の説明】

- 1 カバー
- 2 引上げ機構
- 3 ワイヤ
- 4 シリコン結晶
- 5 ヒータ
- 6 サセブタ
- 7 石英ルツボ

- 8 メルト
 9 a チャンバー上部
 9 b チャンバー中部
 9 c チャンバー下部

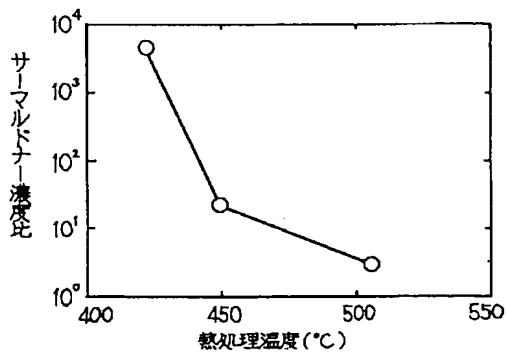
【図1】

サーマルドナー濃度の水素濃度依存性を表す図



【図3】

サーマルドナー濃度比の熱処理温度依存性を表す図

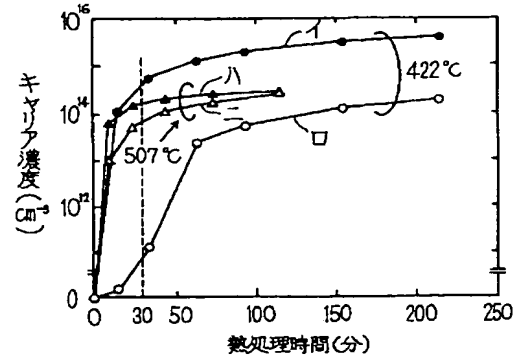


- * 10 粒状シリコン
 11 チャージ管
 12 ルツボ回転機構

*

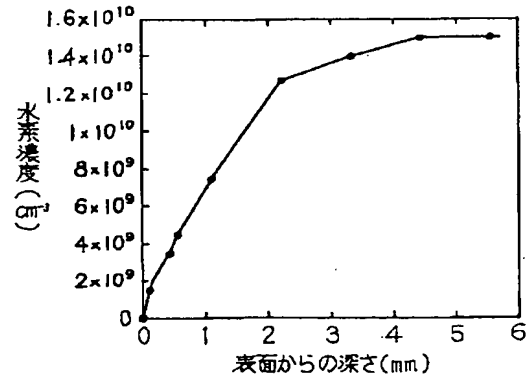
【図2】

キャリア濃度の熱処理時間依存性を表す図

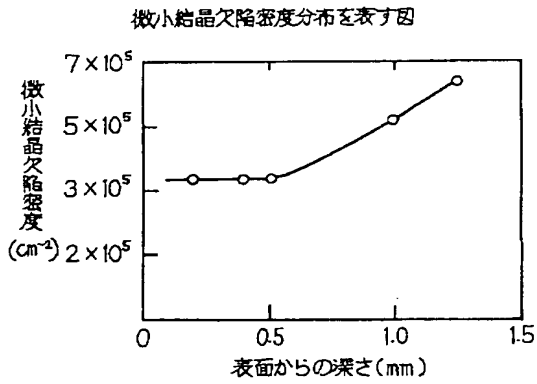


【図4】

外方拡散処理後の水素濃度分布を表す図

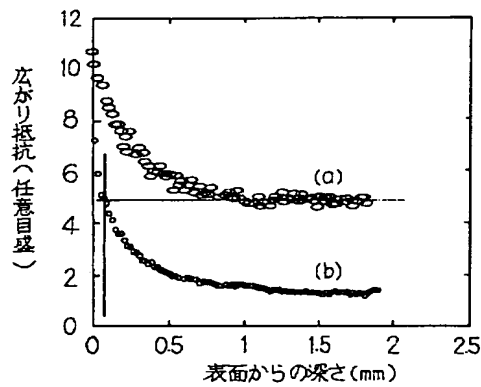


【図5】



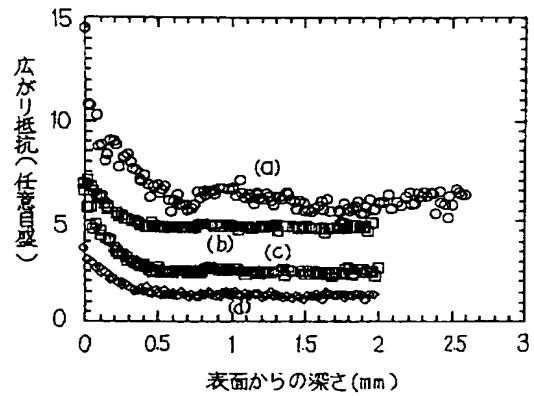
【図7】

本発明の第二実施例説明図



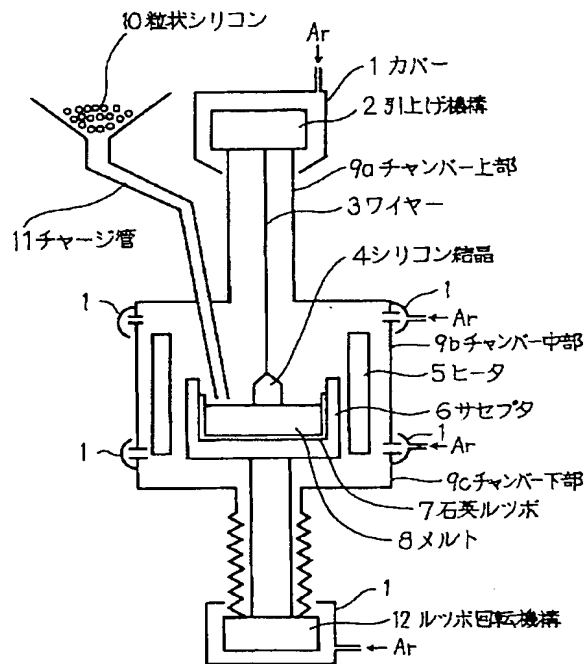
【図6】

本発明の第一実施例説明図



【図8】

本発明の実施例装置断面図



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第2区分
 【発行日】平成13年4月6日(2001.4.6)

【公開番号】特開平7-66256
 【公開日】平成7年3月10日(1995.3.10)
 【年通号数】公開特許公報7-663
 【出願番号】特願平5-209785
 【国際特許分類第7版】

H01L 21/66

C30B 15/02

29/06

502

G01N 27/00

【FI】

H01L 21/66 L

C30B 15/02

29/06 A

502 A

G01N 27/00 Z

【手続補正書】

【提出日】平成11年5月12日(1999.5.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (ア)実質的に過飽和の酸素を含むシリコン結晶中に含まれる水素濃度を測定する工程と、次いで、(イ)前記測定した水素濃度の量にしたがって、低水素含有シリコン結晶として評価すべきか否か前記シリコン結晶を取捨選別する工程とを含むシリコン結晶の製造方法。

【請求項2】 前記(ア)工程での水素濃度量測定において、

シリコン結晶を、水素を含む雰囲気中で熱処理して、該熱処理温度で該雰囲気中の水素と熱平衡する水素濃度 C_s を有する水素ドーブ試料を製造する工程と、次いで、該水素ドーブ試料を意図的には水素を含まない雰囲気中で所定処理時間 t 、温度 T の熱処理により、該水素ドーブ試料の表面近傍の水素を外方拡散させる外方拡散処理工程と、被測定用シリコン結晶及び該外方拡散処理された該水素ドーブ試料を同一条件下で熱処理してサーマルドナーを発生させるドナー生成熱処理工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度及び該水素ドーブ試料の表面近傍における深さ方向の該サーマルドナー濃度分布を測定する工程と、次いで、

該被測定用シリコン結晶中のサーマルドナー濃度に等しいサーマルドナー濃度が観測される、該水素ドーブ試料の表面からの深さ x を求める工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中の水素濃度 C を、温度 T におけるシリコン中の水素の拡散係数 D 、及び補誤差関数 erfc を用いた式、 $C = C_s \cdot (1 - \text{erfc}(x \cdot (Dt)^{-1/2} / 2))$ から求める工程とを有して行なう請求項1記載のシリコン結晶の製造方法。

【請求項3】 前記(イ)工程で、酸素を析出させる熱処理により生成された酸素を含む微小結晶欠陥の密度が該シリコン結晶中の水素濃度の増加とともに増加し始めるしきい値濃度以下の水素濃度を有するシリコン結晶を選別することを特徴とする請求項1乃至2記載のシリコン結晶の製造方法。

【請求項4】 前記(イ)工程で、 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下の水素原子濃度を有するシリコン結晶を選別することを特徴とする請求項1乃至2記載のシリコン結晶の製造方法。

【請求項5】 シリコン結晶を水素を含む雰囲気中で熱処理して、該熱処理温度で該雰囲気中の水素分圧と熱平衡する水素濃度を有する水素ドーブ結晶を製造する水素拡散熱処理を用いて、該水素拡散熱処理の温度又は水素分圧の少なくとも一方が異なる条件で製造された相互に水素濃度が異なる複数の該水素ドーブ結晶を製造する工程と、次いで、被測定用シリコン結晶及び該水素ドーブ結晶を同一条件下で熱処理してサーマルドナーを発生させるドナー生成熱処理工程と、次いで、該被測定用シリ

コン結晶中及び該水素ドーブ結晶中のそれぞれの該サーマルドナー濃度を測定する工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度と該熱平衡水素濃度との関係に該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度を内挿又は外挿して、該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度と等しいサーマルドナー濃度を生ずる該水素ドーブ結晶中の水素濃度を求めるドナー濃度比較工程とを有し、該ドナー濃度比較工程により求められた水素濃度を該被測定用シリコン結晶中の水素濃度とすることを特徴とするシリコン結晶中の水素濃度測定方法。

【請求項6】 シリコン結晶を水素を含む雰囲気中で熱処理して、該熱処理温度で該雰囲気中の水素分圧と熱平衡する水素濃度を有する水素ドーブ結晶を製造する水素拡散熱処理を用いて、1又は該水素拡散熱処理の温度若しくは水素分圧の少なくとも一方が異なる条件で製造された相互に水素濃度が異なる2以上の該水素ドーブ結晶を製造する工程と、次いで、被測定用シリコン結晶及び該水素ドーブ試料を同一条件下で熱処理してサーマルドナーを発生させるドナー生成熱処理工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中及び該水素ドーブ試料中のそれぞれの該サーマルドナー濃度を測定する工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度と等しい又は最も近い該サーマルドナー濃度を発生した該水素ドーブ試料を選定する工程とを有し、次いで、選定された該水素ドーブ試料の水素濃度を該被測定用シリコン結晶中の水素濃度とすることを特徴とするシリコン結晶中の水素濃度測定方法。

【請求項7】 シリコン結晶を、水素を含む雰囲気中で熱処理して、該熱処理温度で該雰囲気中の水素と熱平衡する水素濃度C₀を有する水素ドーブ試料を製造する工程と、次いで、該水素ドーブ試料を意図的には水素を含まない雰囲気中とする処理時間t、温度T₀の熱処理により、該水素ドーブ試料の表面近傍の水素を外方拡散させる外方拡散処理工程と、被測定用シリコン結晶及び該外方拡散処理された該水素ドーブ試料を同一条件下で熱処理してサーマルドナーを発生させるドナー生成熱処理工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度、及び該水素ドーブ試料の表面近傍における深さ方向の該サーマルドナー濃度分布を測定する工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中のサーマルドナー濃度に等しいサーマルドナー濃度が観測される、該水素ドーブ試料の表面からの深さxを求める工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中の水素濃度Cを、温度T₀におけるシリコン中の水素の拡散係数D₀、及び補誤差関数erfcを用いた式、
$$C = C_0 \cdot (1 - \text{erfc}(x \cdot (D_0 t)^{-1/2}) / 2)$$
から求める工程とを有することを特徴とするシリコン結晶中の水素濃度測定方法。

【請求項8】 酸素を過飽和に含むシリコン結晶におい

て、酸素を析出させる熱処理により生成された酸素を含む微小結晶欠陥の密度が該シリコン結晶中の水素濃度の増加とともに増加し始めるしきい値濃度以下の水素濃度を有するシリコン結晶であることを特徴とする低水素濃度シリコン結晶。

【請求項9】 酸素を過飽和に含むシリコン結晶において、水素原子濃度が $3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする低水素濃度シリコン結晶。

【請求項10】 結晶成長中に粒状シリコンを浅い石英ルツボ内に供給する連続チャージ式チョクラルスキー結晶成長装置を用いた請求項8又は請求項9記載の低水素濃度シリコン結晶の製造方法において、粒径3mm以下のシリコン粒を酸素雰囲気中で熱酸化して該シリコン粒の表面に熱酸化膜を形成する工程と、次いで、該シリコン粒を毎分20℃以下の冷却速度で除冷する工程と、次いで、該熱酸化膜をエッチングにより除去する工程とを有する工程により製造された該粒状シリコンを用いることを特徴とする低水素濃度シリコン結晶の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明の第一の構成は、シリコン結晶を水素を含む雰囲気中で熱処理して、該熱処理温度で該雰囲気中の水素分圧と熱平衡する水素濃度を有する水素ドーブ結晶を製造する水素拡散熱処理を用いて、該水素拡散熱処理の温度又は水素分圧の少なくとも一方が異なる条件で製造された相互に水素濃度が異なる複数の該水素ドーブ結晶を製造する工程と、次いで、被測定用シリコン結晶及び該水素ドーブ結晶を同一条件下で熱処理してサーマルドナーを発生させるドナー生成熱処理工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中及び該水素ドーブ結晶中のそれぞれの該サーマルドナー濃度を測定する工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度と該熱平衡水素濃度との関係に該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度を内挿又は外挿して、外被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度と等しいサーマルドナー濃度を生ずる該水素ドーブ結晶中の水素濃度を求めるドナー濃度比較工程とを有し、該ドナー濃度比較工程により求められた水素濃度を該被測定用シリコン結晶中の水素濃度とすることを特徴として構成し、及び、第二の構成は、シリコン結晶を水素を含む雰囲気中で熱処理して、該熱処理温度で該雰囲気中の水素分圧と熱平衡する水素濃度を有する水素ドーブ結晶を製造する水素拡散熱処理を用いて、1又は該水素拡散熱処理の温度若しくは水素分圧の少なくとも一方が異なる条件で製造された相互に水素濃度が異なる2以上の該水素ドーブ結晶

を製造する工程と、次いで、被測定用シリコン結晶及び該水素ドーブ試料を同一条件下で熱処理してサーマルドナーを発生させるドナー生成熱処理工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中及び該水素ドーブ試料中のそれぞれの該サーマルドナー濃度を測定する工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度と等しい又は最も近い該サーマルドナー濃度を発生した該水素ドーブ試料を選定する工程とを有し、次いで、選定された該水素ドーブ試料の水素濃度を該被測定用シリコン結晶中の水素濃度とすることを特徴として構成し、及び、第三の構成は、シリコン結晶を、水素を含む雰囲気中で熱処理して、該熱処理温度で該雰囲気中の水素と熱平衡する水素濃度 C_0 を有する水素ドーブ試料を製造する工程と、次いで、該水素ドーブ試料を意図的には水素を含まない雰囲気中とする処理時間 t 、温度 T の熱処理により、該水素ドーブ試料の表面近傍の水素を外方拡散させる外方拡散処理工程と、被測定用シリコン結晶及び該外方拡散処理された該水素ドーブ試料を同一条件下で熱処理してサーマルドナーを発生させるドナー生成熱処理工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中の該サーマルドナー濃度、及び該水素ドーブ試料の表面近傍における深さ方向の該サーマルドナー濃度分布を測定する工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中のサーマルドナー濃度に等しいサーマルドナー濃度が観測される、該水素ドーブ試料の表面からの深さ x を求める工程と、次いで、該被測定用シリコン結晶中の水素濃度 C を、温度 T におけるシリコン中の水素の拡散係数 D 、及び補誤差関数 erfc を用いた式、 $C = C_0 \cdot (1 - \text{erfc}(x \cdot (Dt)^{-1/2}) / 2)$ から求める工程とを有することを特徴として構成し、及び、第四の構成は、酸素を過飽和に含むシリコン結晶において、酸素を析出させる熱処理により生成された酸素

を含む微小結晶欠陥の密度が該シリコン結晶中の水素濃度の増加とともに増加し始めるしきい値濃度以下の水素濃度を有するシリコン結晶であることを特徴とする低水素濃度シリコン結晶として構成し、及び、第五の構成は、酸素を過飽和に含むシリコン結晶において、水素原子濃度が $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする低水素濃度シリコン結晶として構成し、及び、第六の構成は、結晶成長中に粒状シリコンを浅い石英ルツボ内に供給する連続チャージ式チョクラルスキー結晶成長装置を用いた上記第四の構成または第五の構成の低水素濃度シリコン結晶の製造方法において、粒径 3 mm 以下のシリコン粒を酸素雰囲気中で熱酸化して該シリコン粒の表面に熱酸化膜を形成する工程と、次いで、該シリコン粒を毎分 20°C 以下の冷却速度で除冷する工程と、次いで、該熱酸化膜をエッチングにより除去する工程とを有する工程により製造された該粒状シリコンを用いることを特徴として構成する。あるいは、本発明では、次のような構成も考えられる。実質的に過飽和の酸素を含むシリコン結晶中に含まれる水素濃度を測定する第一の工程と、次いで、前記測定した水素濃度の量にしたがって、低水素含有シリコン結晶として評価すべきか否か前記シリコン結晶を取捨選別する第二の工程とを含むシリコン結晶の製造方法。このような構成において、第一の工程での水素濃度量測定に、前記した第三の構成を用いても良い。また、第二の工程で、酸素を析出させる熱処理により生成された酸素を含む微小結晶欠陥の密度が該シリコン結晶中の水素濃度の増加とともに増加し始めるしきい値濃度以下の水素濃度を有するシリコン結晶を選別することとしても良い。また、前記第二の工程で、 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下の水素原子濃度を有するシリコン結晶を選別することとしても良い。